

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-191694

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

B44C 1/17
G09F 3/02
G09F 3/10

(21)Application number : 2001-393365

(71)Applicant : FUJICOPIAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.2001

(72)Inventor : YAMANO MASAMICHI
GOTO KOZABURO

(54) THERMAL TRANSFER SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal transfer sheet which enables manufacture of printed matter having high washing fastness, abounding in stretchability and being excellent in hand and feel, by a method wherein a color toner image or the like is formed on a transfer film of the thermal transfer sheet and the transfer film is peeled off, put on a transfer object and re-transferred.

SOLUTION: The thermal transfer sheet has the transfer film formed by laminating at least two layers of an adhesive layer and a surface layer sequentially on a peelable base. The surface layer contains a thermoplastic resin, which contains a polyester resin of which the Tg is 40-130° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An image is formed on the base material which can exfoliate on the imprint film of the hot printing sheet of a glue line and a surface layer which carried out the laminating of two-layer one by one at least, and prepared the imprint film. In the hot printing sheet using the imprint process which tears off the imprint film from a base material, and the torn-off field is made to face a transferred side and carries out hot printing Thermoplastics is included in a surface layer and it is in this thermoplastics. Hot printing sheet characterized by Tg containing 40-degree-C or more polyester resin 130 degrees C or less.

[Claim 2] The hot printing sheet according to claim 1 characterized by the content ratio of polyester resin being 5 - 70 % of the weight among the thermoplastics contained in a surface layer.

[Claim 3] The hot printing sheet according to claim 1 or 2 with which number average molecular weight of the polyester resin contained in a surface layer is characterized by or more 1500 being 4500 or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hot printing sheet for once re-imprinting the image formed on the hot printing sheet on a transferred object by image output printers, such as a color copier and a color printer.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the demand which forms in fiber, earthenware, a metal, plastics, etc. the image formed using them is increasing with the improvement in the engine performance and spread of a color copier or color printers. Since it corresponds to these demands, using the hot printing sheet which has a hot printing layer on a release paper, by color-printing on this sheet directly, a color picture is formed on a sheet and the approach of subsequently to a transferred object carrying out hot printing of the color picture the whole hot printing layer is used well recently. By the rapid spread of the electrophotography methods in recent years, the technique of forming an image with a toner is especially taken in many cases.

[0003] For example, the method which makes transferred objects, such as an image side and cloth, face, and makes them imprint like JP,7-137427,A (Daicel Chemical Industries) and JP,52-82509,A (Xerox) after forming an image with a toner is one of the approaches used present most popularly. Moreover, in order to raise the robustness of the image after an imprint in JP,7-209895,A (Matsui coloring matter chemical-industry place), the transfer picture is protected by the hardening coat.

[0004] By the way, as a material of the cloth used as a transferred object, cotton is overwhelmingly used from a viewpoint of cost and feeling of wearing in many cases. However, a toner and cotton have bad adhesion and cannot maintain the robustness of an image only by the adhesive strength. So, the need of making a transferred object imprinting the imprint layer formed by the film of resin together with an image will arise.

[0005] However, since there is no difference in a toner and cloth touching directly, by this approach, as for the imprint object obtained by the method previously held for the example, sufficient adhesive strength is not obtained theoretically. When it washes especially, fiber is lengthened and is shortly shrunken by subsequent desiccation. It drops out of fiber, without the ability of a toner following the flexible behavior of this fiber, and there is a fault of being decolored as a result. Moreover, in this method, since it becomes the structure where the imprint film gets on a toner, the film does not obtain a transparent fake colander. When it imprints to the transferred object of dark **** only using this sheet, the color of a transferred object is mixed with an image and it becomes impossible for this reason, to identify an image. Therefore, there is a demerit that the sheet which conceals the color of a transferred object must be prepared independently.

[0006] On the other hand, in JP,10-325087,A (Kaoru Yamamoto), an image is formed on the hot printing sheet which consists of two-layer polyurethane, a hot printing layer is torn off from a base material, and since it is the method which the field and transferred object by the side of the base material of a hot printing layer are made to face, and imprints them, there is a merit which can respond also to the transferred object of dark **** with one sheet. However, since the image reception area (front face of a hot printing sheet) of a toner was formed only with polyurethane, when an adhesive property with a toner could not necessarily say that it was good but repeated wash, there was a fault which omission of a toner tend to take place and is easy to be decolored. When it washes using molten baths, such as the remaining molten bath of a bath, especially, it is a problem that this inclination appears notably.

[0007] Moreover, at JP,6-227200,A (INTATEKUNIKARU industry) or JP,8-267901,A (Fuji Photo Film), wash robustness is raised with a configuration which sandwiches an image by the film and the film. With one sheet, although it was technique effective in this technique raising wash robustness, since it was not able to attain, the process was complicated and cost also had the difficulty which becomes high.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this invention, even if it is one sheet, wash robustness is high, and is rich in elasticity, and aims at offering the hot printing sheet which enables manufacture of the good print object of aesthetic property.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may solve the above-mentioned technical problem, as a result of repeating research wholeheartedly, on the base material which can exfoliate A glue line, An image is formed on the imprint film of the hot printing sheet of a surface layer which carried out the laminating of two-layer one by one at least, and prepared the imprint film. In the hot printing sheet using the imprint process which tears off the imprint film from a base material, and the torn-off field is made to face a transferred side and carries out hot printing Thermoplastics is included in a surface layer and it is in this thermoplastics. When Tg made 40-degree-C or more polyester resin 130 degrees C or less contain, even if it was wash using warm water, it found out that very good wash robustness was discovered with one sheet.

[0010] Moreover, the content ratio of polyester resin is 5 – 70 % of the weight among the thermoplastics contained in a surface layer, and it also found that the membranous elasticity and the aesthetic property after an imprint become it good that the number average molecular weight of polyester resin is 4500 or less [1500 or more]. The detail of this invention is explained below. As a base material suitable for this invention, various chemical fibers, such as the synthetic paper using papers, such as paper of fine quality, a report grade paper, art paper, coat paper, kraft paper, and glassine, the converted paper which carried out the lamination of these with polypropylene, polystyrene, etc., polypropylene, polystyrene, etc. and a rayon fiber, an acetate fiber, Vinylon fiber, nylon fiber, an acrylic fiber, vinyl chloride fiber, polyester fiber, and a polypropylene fiber, are contained. Moreover, synthetic-resin sheets and films, such as polyester and polypropylene, are also contained.

[0011] When the laminating of the imprint film is carried out to the above-mentioned base material and detachability runs short, the mold release layer which made resin, such as polyethylene and polypropylene, silicone, a wax, etc. the release agent may be prepared on the above-mentioned base material.

[0012] Its 10–40g / 25mm are desirable, and if the exfoliation force of a base material and the imprint film is 15–30g / 25mm, it is still more desirable. Below in this range, since it is easy to separate and becomes too much, trouble is caused at the processing process of a hot printing sheet, or it separates within a printer and becomes easy to cause a poor feed at the time of image formation. On the other hand, above this range, since it is hard to separate and becomes too much, it becomes easy to produce the fault which the workability in the process which removes the imprint film from a base material not only worsens, but the film is extended and an image transforms while removing.

[0013] A heat adhesive property polymer etc. is mentioned that what is necessary is just the component which shows an adhesive property with heat as a component which constitutes said glue line. Thermoplastic polyurethane, a polyamide, polyester, polyolefine, etc. can be illustrated as said heat adhesive property polymer. these heat adhesive property polymers -- a kind -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0014] The thermoplastic polyurethane obtained by the reaction with isocyanates and the polyol whose molecule end is hydroxyl is contained in polyurethane. Aliphatic series diisocyanate, such as alicycle group diisocyanate; trimethylene diisocyanate [, such as aromatic series diisocyanate; isophorone diisocyanate,], such as tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, and 4'-diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, and dodeca methylene di-isocyanate, etc. is contained in isocyanates.

Polyhydroxy compounds, such as alkane polyol, polyester polyol, and polyether polyol, are contained in polyol. At least one sort of these polyhydroxy compounds is used. As alkane polyol, alkane diols, such as 1, 5-pentanediol, 1, 8-octanediol, 1, 10-Deccan diol, 1, and 12-dodecane diol, etc. are mentioned. As polyester polyol, the polyester diol which contains the component of either aliphatic series polyester diol, for example, the aliphatic series diol mentioned later, and aliphatic series dicarboxylic acid as a configuration unit is contained. Polyether diols, such as an addition compound of a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, tripropylene glycol, a polypropylene glycol, bisphenol A, and alkylene oxide, such as ethyleneoxide, are contained in polyether polyol. For example, the copolyamides (for example, nylon 6/12, etc.) using nylon 6, Nylon 11, Nylon 12, nylon 13, Nylon 610, Nylon 612, nylon 616, etc. and these nylon raw materials as a polyamide etc. are illustrated.

[0015] The polyester which contains the component of either aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid as a configuration unit, and the aliphatic series polyester which makes a constituent especially aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid are contained in polyester. The unit of saturation aliphatic carboxylic acid is included in desirable polyester in many cases. For an aliphatic series diol component, for example, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, a polyethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, tripropylene glycol, a polypropylene glycol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 6-hexandiol, a polymethylene glycol, etc. are contained. As an aliphatic series dicarboxylic acid component For example, saturation aliphatic series dicarboxylic acid, such as partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, such as a maleic acid and a fumaric acid, a succinic anhydride, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a suberic acid, and dodecane diacid, etc. is mentioned.

[0016] In polyolefine, for example, polyethylene, such as low density polyethylene and straight chain-like low density polyethylene, An ethylene-butene-1 copolymer, an ethylene-(4-methyl pentene -1) copolymer, An

ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, An ethylene-(meta) acrylate copolymer, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, Denaturation polyolefines, such as a propylene-butene-1 copolymer, ethylene propylene rubber, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer, maleic-anhydride denaturation polyethylene, chlorination polypropylene, and maleic-anhydride polypropylene, etc. are mentioned.

[0017] As for said glue line, it is desirable that these heat adhesive property polymers are included as a principal component, and the content is about 70 – 100 % of the weight preferably 50 to 100% of the weight, for example. Said heat glue line may contain a tackifier, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, an antistatic agent, the flame retarder, the wax, the plasticizer, the bulking agent, etc. if needed. Its 20–100 micrometers are desirable, and if the thickness of a glue line is 30–80 micrometers, it is still more desirable. When the thickness of a glue line is below the above-mentioned range, sufficient adhesive property is hard to be acquired to fiber etc. On the other hand, in being more than the above-mentioned range, since it becomes thick too much, it spoils aesthetic property.

[0018] As a component which constitutes said surface layer, it consists of a tackifier, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, an antistatic agent, a flame retarder, a wax, a plasticizer, a bulking agent, etc. thermoplastics and if needed. It is desirable that 40-degree-C or more polyester resin 130 degrees C or less is contained for Tg in this thermoplastics, and it is still more desirable if it is 40 degrees C or more 80 degrees C or less. Since the adhesive strength of a toner and a surface layer declines in wash with warm water in being said below range, omission of a toner tend to take place. Moreover, since it will be hard coming to soften polyester at the time of hot printing if said range is exceeded, the improvement effectiveness in adhesive strength with a toner is hard to be acquired. Consequently, omission of a toner become easy to take place at the time of wash.

[0019] Among said thermoplastics, as components other than polyester Although not limited especially, thermoplastic polyurethane, a polyamide, Cellulosics, such as polyolefine, a cellulose nitrate, and a cellulose nitrate, Styrene resin or styrene copolymers, such as polystyrene and Pori alpha methyl styrene, Acrylic resin, such as the Pori (meta) methyl acrylate and the Pori (meta) ethyl acrylate, Vinyl polymerization objects, such as a vinyl chloride vinyl acetate copolymer and an ethylene-vinylalcohol copolymer, It is desirable if it is an epoxy resin besides being nature, such as rosin ester resin, such as terpene resin, and the derivative, rosin, rosin denaturation maleic resin, polyisoprene rubber, and styrene butadiene rubber, or synthetic rubber, various ionomers, etc., phenol resin, etc. Among these, it is tough and the elasticity of using a certain polyurethane resin is also more desirable from the aesthetic property when imprinting on cloth becoming good.

[0020] Its 5 – 70 % of the weight is desirable, and if the content ratio of the polyester resin contained in the thermoplastics in a surface layer is 10 – 50 % of the weight, it is still more desirable. In said below range, since the effectiveness which added polyester resin is seldom discovered, membranous elasticity falls above said range and aesthetic property is spoiled, it is not desirable. It is desirable that it is [or more 1500] 4500 or less, and with [the number average molecular weight of said polyester resin] 4500 [2500 or more or less], it is still still more desirable. It is easy to come to the film out of a tuck, and is in the inclination for membranous elasticity to fall below in said range, above said range. Number average molecular weight is a measuring instrument. It measures by the GPS method using Waters410 (manufacture name Waters).

[0021] The hot printing sheet of this invention can be manufactured by the approach of common use. For example, when a remover etc. is applied to a predetermined base material front face or melting extrusion etc. carries out resin with the small boundary tension of polyethylene etc., the mold release layer of predetermined thickness is formed, subsequently to predetermined thickness, on said mold release layer, a glue line and a surface layer can be formed and a hot printing sheet can be obtained. In order to form a glue line and a surface layer, into water or a suitable solvent, the dissolution, distribution, or the coating liquid that was made to emulsion-ize and was adjusted is applied on a base material, using suitably coating machines, such as a roll coater, a blade coating machine, a wire bar coating machine, an air knife coating machine, a rod coating machine, a comma coating machine, and a die coating machine, and the ingredient which forms each class is formed. In addition, using a hot melt coating machine, a lamination coating machine, etc., on a base material, a laminating may be carried out and you may form.

[0022] In order to form an image on the hot printing sheet of this invention, also outside it applies the printer and copying machine by electrophotography method which was mentioned above, the record approaches, such as various kinds of printing approaches, such as offset printing, Toppan Printing, intaglio printing, and mimeograph printing, thermal-ink-transfer-printing record using electrostatic recording, ink jet record, thermal-ink-transfer-printing record, and a heat sublimability color further, dot impact record, and handwriting, can be chosen suitably, and can be applied.

[0023]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, based on an example, this invention is explained more to a detail. In addition, number of copies in an example expresses the weight section in the solid content of a coating.

Example 1 On the base material to which siliconizing was performed at the paper of fine quality of weighing capacity 70 g/m², the coating for glue lines (A) was applied by the comma coating machine, it dried, and the glue line (desiccation coverage 40 g/m²) was prepared.

[0024]

[The coating for glue lines (A)]

Tie force AG-946HV The 100 sections (polyurethane made from DIC)

[0025] On the glue line obtained above, the coating for surface layers (A) which consists of the following presentation was applied with the wire bar, it dried, the surface layer (desiccation coverage 20 g/m²) was prepared, and the hot printing sheet (a) of this invention was obtained.

[0026]

[The coating for surface layers (A)]

BAIRONARU MD 1100 The five sections (Toyobo polyester, Tg40 degree C, Mn3600)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) 90 section nip seal NA (silica made from a Japanese silica industry) The five sections [0027] In addition, the number average molecular weight of polyester resin was computed by GPC measurement.

[0028] The color laser printer (EPSONLP8000C) was used for the hot printing sheet (a) obtained above, and the full color image was formed in the surface layer. Next, after having exfoliated the imprint film which had the full color image formed from the base material, guessing the field where the imprint film was torn off by the white cloth of cotton and piling up a silicon release paper on the imprint film further, the auto press machine (the product made from a solar energy machine, TP-600A) performed hot press for 140 degrees C and 15 seconds. After cooling to a room temperature, when the silicon release paper was exfoliated, the imprint film by which image formation was carried out imprinted on cloth completely, and the clear transfer picture was obtained on cotton white fabric by high definition.

[0029] Next, it is JIS about the cheesecloth with a transfer picture obtained above. The wash test based on the C-1S No. of L0844 was performed. Different points from the approach of JIS are the following conditions. size [of a cheesecloth]: -- wash 6cmx5cm1 time number-of-sheets: -- 20-sheet churning container: -- churning iron pot wash with a diameter of 20cm volume: -- 2000 cc iron ball or bead: -- nothing churning approach: -- a driveshaft -- use. The outer diameter of 40mm of churning feather. The configuration of churning feather is that out of which the alula of 12 sheets came to the mutual upper and lower sides at the periphery section of a 40mm disk.

Churning rotational speed: 700RPM [the evaluation approach]

** A feeling of a hand estimates the aesthetic property of the film after a membranous aesthetic property wash test.

O : it is soft and rich in elasticity.

** Softness and elasticity are a little missing.

x: There is GOWATSUKI and elasticity is missing.

** Decoloring [after a wash test] O : there is no decoloring.

** Some decoloring is accepted.

x: Decoloring is accepted and damage on an image is large.

The evaluation result was as in Table 1.

[0030] Example 2 In the example 1, it carried out similarly except [all] having replaced the coating for surface layers (A) with the coating for surface layers (B), and having obtained the hot printing (desiccation coverage 20 g/m²) sheet (b).

[0031]

[The coating for surface layers (B)]

BAIRONARU MD 1500 The five sections (Toyobo polyester, Tg77 degree C, Mn3500)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) 90 section nip seal NA (silica made from a Japanese silica industry) The five sections [0032] Example 3 On the base material to which siliconizing was performed at the paper of fine quality of weighing capacity 70 g/m², the coating for glue lines (A) was applied by the comma coating machine, it dried, and the glue line (desiccation coverage 70 g/m²) was prepared. On the glue line obtained above, the coating for surface layers (C) which consists of the following presentation was applied with the wire bar, it dried, the surface layer (desiccation coverage 50 g/m²) was prepared, and the hot printing sheet (c) of this invention was obtained.

[0033]

[The coating for surface layers (C)]

BAIRONARU MD 1245 The 35 sections (Toyobo polyester, Tg61 degree C, Mn2500)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) The 35 sections R820 (titanium oxide made from the Sakai chemistry) The 30 sections [0034] The color laser printer (EPSONLP8000C) was used for the hot printing sheet (c) obtained above, and the full color image was formed in the surface layer. Next, after having exfoliated the imprint film which had the full color image formed from the base material, guessing the field

where the imprint film was torn off by the black cloth of cotton and piling up a silicon release paper on the imprint film, the auto press machine (the product made from a solar energy machine, TP-600A) performed hot press for 140 degrees C and 15 seconds. When the release paper was exfoliated after cooling to the room temperature, the imprint film by which image formation was carried out imprinted on cloth completely, and the clear transfer picture was obtained on the cotton black cloth by high definition. Next, the same wash test as an example 1 was performed for the cheesecloth with a transfer picture obtained above.

[0035] The coating for surface layers (C) is replaced with the coating for surface layers (D) in the example 4 example 3 (it carried out similarly except [all] having obtained the desiccation coverage 50 g/m2 hot-printing sheet (d)).

[0036]

[The coating for surface layers (D)]

PESUREJIN A124G The 35 sections (the polyester made from the Takamatsu fats and oils, Tg55 degree C, Mn4300)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) The 35 sections R820 (titanium oxide made from the Sakai chemistry) The 30 sections [0037] The coating for surface layers (C) is replaced with the coating for surface layers (E) in the example 5 example 3 (it carried out similarly except [all] having obtained the desiccation coverage 50 g/m2 hot-printing sheet (e)).

[0038]

[The coating for surface layers (E)]

BAIRONARU MD 1200 The 35 sections (Toyobo polyester, Tg67 degree C, Mn5000)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) The 35 sections R820 (titanium oxide made from the Sakai chemistry) The 30 sections [0039] The coating for surface layers (C) is replaced with the coating for surface layers (F) in the example 6 example 3 (it carried out similarly except [all] having obtained the desiccation coverage 50 g/m2 hot-printing sheet (f)).

[0040]

[The coating for surface layers (F)]

BAIRONARU MD 1245 The 50 sections (Toyobo polyester, Tg61 degree C, Mn2500)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) The 20 sections R820 (titanium oxide made from the Sakai chemistry) The 30 sections [0041] The coating for surface layers (A) is replaced with the coating for surface layers (G) in the example of comparison 1 example 1 (it carried out similarly except [all] having obtained the desiccation 20g [/m] coverage 2 hot-printing sheet (g)).

[0042]

[The coating for surface layers (G)]

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) 95 section nip seal NA (silica made from a Japanese silica industry) The five sections [0043] Example 2 of a comparison In the example 3, it carried out similarly except [all] having replaced the coating for surface layers (C) with the coating for surface layers (H), and having obtained the hot printing (50g [of desiccation coverage/], m2) sheet (h).

[0044]

[The coating for surface layers (H)]

BAIRONARU MD 1480 The 35 sections (Toyobo polyester, Tg20 degree C, Mn2800)

Bonn Dick 1850NS (polyurethane made from DIC) The 35 sections R820 (titanium oxide made from the Sakai chemistry) The 30 sections [0045]

[Table 1] [Evaluation result]

サンプル	表面層の熱可塑性樹脂中のポリエス テル樹脂の			膜の風 合い	洗濯テス ト後の色 落ち
	Tg	含有比率 (%)	数平均分 子量		
熱転写シート (a)	40	5. 3	3600	○	○
熱転写シート (b)	77	5. 3	3500	○	○
熱転写シート (c)	61	50	2500	○	○
熱転写シート (d)	55	50	4300	○	○
熱転写シート (e)	67	50	5000	△	○
熱転写シート (f)	61	71. 4	2500	△	○
熱転写シート (g)	—	0	—	○	△
熱転写シート (h)	20	50	2800	○	×

[0046]

[Effect of the Invention] As explained above, using the hot printing sheet of this invention, even if the object

which formed the image in cloth is wash using warm water, it does not have decoloring, and the effectiveness that the membranous elasticity and the aesthetic property after an imprint are also good is acquired.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-191694

(P2003-191694A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)		
B 4 4 C	1/17	B 4 4 C	1/17	B	3 B 0 0 5
G 0 9 F	3/02	G 0 9 F	3/02	T	
	3/10		3/10	C	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-393365(P2001-393365)

(22) 出願日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(71) 出願人 000237237

フジコピアン株式会社

大阪府大阪市西淀川区歌島4丁目8番43号

(72) 発明者 山野 正通

大阪府大阪市西淀川区御幣島五丁目4番14

号 フジコピアン株式会社技術センター内

(72) 発明者 後藤 浩三郎

大阪府大阪市西淀川区御幣島五丁目4番14

号 フジコピアン株式会社技術センター内

Fターム(参考) 3B005 EA01 EB01 FB23 FC04Z

FD03Z FD05Z FD06Z FF00

GA02 GB01

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】

【課題】 熱転写シートの転写膜上にカラートナー画像等を形成し、転写膜を引き剥がし被転写物に置いて、再転写することにより、洗濯堅牢性が高く、かつ伸縮性に富む、風合いの良いプリント物を製造することを可能とする熱転写シートを提供する。

【解決手段】 剥離可能な基材上に接着層、表面層の少なくとも2層を順次積層して転写膜を形成した熱転写シートにおいて、表面層中には熱可塑性樹脂を含み、該熱可塑性樹脂中に T_g が 40°C 以上 130°C 以下のポリエステル樹脂を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 剥離可能な基材上に接着層、表面層の少なくとも2層を順次積層して転写膜を設けた熱転写シートの転写膜上に画像を形成し、その転写膜を基材より引き剥がし、引き剥がされた面を被転写面と相対させて熱転写する転写プロセスを用いた熱転写シートにおいて、表面層中には熱可塑性樹脂を含み、該熱可塑性樹脂中に T_g が40℃以上130℃以下のポリエステル樹脂を含有することを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 表面層に含まれる熱可塑性樹脂のうち、ポリエステル樹脂の含有比率が5～70重量%であることを特徴とする請求項1記載の熱転写シート。

【請求項3】 表面層に含まれるポリエステル樹脂の数平均分子量が1500以上4500以下であることを特徴とする請求項1または2記載の熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカラーコピー機、カラープリンター等の画像出力プリンターにより、一旦、熱転写シート上に形成した画像を、被転写体上に再転写するための熱転写シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カラーコピー機やカラープリンターの性能向上と普及に伴い、それらを用いて形成した画像を繊維、陶器、金属、プラスチック等に形成する要求が高まりつつある。これらの要求に対応するため、離型紙上に熱転写層を有する熱転写シートを用い、直接このシートにカラー印刷することによってシート上にカラー画像を形成し、ついで被転写体に熱転写層ごとカラー画像を熱転写する方法が最近よく用いられている。とりわけ近年における電子写真方式の急速な普及により、画像をトナーで形成する手法が取られることが多い。

【0003】例えば、特開平7-137427（ダイセル化学工業）、特開昭52-82509（ゼロックス）の様に、トナーで画像を形成した後、画像面と布などの被転写体を相対させて転写させる方式は、現在最もポピュラーに用いられている方法の一つである。また、特開平7-209895（松井色素化学工業所）では転写後の画像の堅牢性を上げるため、硬化皮膜で転写画像を保護している。

【0004】ところで、被転写体として用いる布の素材としてはコストおよび着心地の観点から、圧倒的に綿が用いられることが多い。ところがトナーと綿は接着が悪く、その接着力だけでは画像の堅牢性が保てない。それゆえに被転写体に樹脂の膜で形成した転写層を画像と一緒に転写させる必要性が生じることとなる。

【0005】しかしながら、先程例に挙げた方式で得られた転写物は、トナーと布とが直接接触していることには違いがないため、この方法では原理的に十分な接着力が得られない。特に洗濯を行った場合、繊維は伸ばさ

れ、その後の乾燥により今度は縮む。この繊維の伸縮挙動にトナーが追従できずに繊維から脱落してしまい、結果として色落ちするという欠点がある。また、この方式においては、トナーの上に転写膜がのる構造となるため、膜は透明にせざるを得ない。このため、このシートだけを使って濃色地の被転写体に転写すると、画像と被転写体の色が混ざり、画像が識別できなくなる。よって被転写体の色を隠蔽するシートを別に用意しなければならないというデメリットがある。

10 【0006】一方、特開平10-325087（山本 薫）では2層のポリウレタンからなる熱転写シート上に画像を形成し、熱転写層を基材より引き剥がし、熱転写層の基材側の面と被転写体とを相対させて転写する方式であるため、シート一枚で濃色地の被転写体にも対応できるメリットがある。しかしながら、トナーの受像面（熱転写シートの表面）がポリウレタンのみで形成されるため、トナーとの接着性が必ずしも良いとは言えず、洗濯を繰り返すとトナーの脱落が起こりやすく色落ちしやすい欠点があった。特に風呂の残り湯等のお湯を使って洗濯した場合、この傾向が顕著に現れることが問題である。

20 【0007】また、特開平6-227200（インターテクニカルインダストリー）や特開平8-267901（富士写真フイルム）では画像を膜と膜でサンドイッチするような構成で洗濯堅牢性を向上させている。この手法は洗濯堅牢性を上げるには有効な手法ではあるが、1シートでは達成できないため、工程が煩雑でコストも高くなる難点があった。

【0008】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明では1シートであっても洗濯堅牢性が高く、かつ伸縮性に富み、風合いの良いプリント物の製造を可能とする熱転写シートを提供することを目的とする。

【0009】

40 【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、剥離可能な基材上に接着層、表面層の少なくとも2層を順次積層して転写膜を設けた熱転写シートの転写膜上に画像を形成し、その転写膜を基材より引き剥がし、引き剥がされた面を被転写面と相対させて熱転写する転写プロセスを用いた熱転写シートにおいて、表面層中には熱可塑性樹脂を含み、該熱可塑性樹脂中に T_g が40℃以上130℃以下のポリエステル樹脂を含有させた場合に、温水を使った洗濯であっても1シートで極めて良好な洗濯堅牢性が発現することを見出した。

50 【0010】また、表面層に含まれる熱可塑性樹脂のうち、ポリエステル樹脂の含有比率が5～70重量%であり、ポリエステル樹脂の数平均分子量が1500以上4500以下であると、転写後の膜の伸縮性や風合いが良くなることも見いだした。以下に本発明の詳細について

説明する。本発明に適する基材としては上質紙、中質紙、アート紙、コート紙、クラフト紙、グラシン紙等の紙や、これらをポリプロピレン、ポリスチレン等でラミネート加工した加工紙、ポリプロピレン、ポリスチレン等を用いた合成紙、及びレーヨン繊維、アセテート繊維、ビニロン繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、塩化ビニル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維などの各種化学繊維が含まれる。また、ポリエステル、ポリプロピレンなどの合成樹脂シートやフィルムも含まれる。

【0011】上記基材に転写膜を積層して、剥離性が不足する場合には、上記基材上にポリエチレン、ポリプロピレンなどの樹脂やシリコン、ワックスなどを離型剤とした離型層を設けても良い。

【0012】基材と転写膜の剥離力は10～40g/25mmが好ましく、15～30g/25mmであればさらに好ましい。この範囲以下では、剥がれやすくなりすぎるため、熱転写シートの加工工程で支障をきたしたり、画像形成時、プリンター内で剥がれて給紙不良を起こしたりしやすくなる。一方、この範囲以上では剥がれ

難くなりすぎるため、基材から転写膜を剥がす工程での作業性が悪くなるばかりでなく、剥がす途中で膜が伸びてしまっ

て画像が変形してしまう不具合が生じやすくなる。

【0013】前記接着層を構成する成分としては、熱によって接着性を示す成分であればよく、例えば、熱接着性ポリマーなどが挙げられる。前記熱接着性ポリマーとしては、熱可塑性ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの熱接着性ポリマーは、一種又は二種以上混合して使用できる。

【0014】ポリウレタンには、イソシアネート類と、分子末端がヒドロキシル基であるポリオールとの反応により得られる熱可塑性ポリウレタンが含まれる。イソシアネート類には、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが含まれる。ポリオールには、アルカンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどのポリヒドロキシ化合物が含まれる。これらのポリヒドロキシ化合物は少なくとも一種用いられる。アルカンポリオールとしては、1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールなどのアルカンジオールなどが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、脂肪族ポリエステルジ

オールには、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAとエチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとの付加化合物などのポリエーテルジオールが含まれる。ポリアミドとしては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン616などや、これらのナイロン原料を用いた共重合ナイロン（例えばナイロン6/12など）などが例示される。

【0015】ポリエステルには、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸のいずれか一方の成分を構成単位として含むポリエステル、特に、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を構成成分とする脂肪族ポリエステルが含まれる。好ましいポリエステルには、飽和脂肪族カルボン酸の単位を含む場合が多い。脂肪族ジオール成分には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ポリメチレングリコールなどが含まれ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0016】ポリオレフィンには、例えば、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-(4-メチルペンテン-1)共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンや無水マレイン酸ポリプロピレンなどの変性ポリオレフィンなどが挙げられる。

【0017】前記接着層は、これらの熱接着性ポリマーを主成分として含むのが好ましく、その含有量は、例えば50～100重量%、好ましくは70～100重量%程度である。前記熱接着層は、必要に応じて、粘着性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、ワックス、可塑剤、充填剤などを含んでもよい。接着層の厚みは20～100μmが好ましく、30～80μmであればさらに好ましい。接着層の厚みが上記範囲以下である場合、繊維等に対し十分な接

着性が得られ難い。一方、上記範囲以上である場合には、厚くなりすぎるため風合いを損ねる。

【0018】前記表面層を構成する成分としては、熱可塑性樹脂と、必要に応じて、粘着性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、ワックス、可塑剤、充填剤などから構成される。該熱可塑性樹脂中にはTgが40℃以上130℃以下のポリエステル樹脂が含まれることが好ましく、40℃以上80℃以下であればさらに好ましい。前記範囲以下である場合には、温水での洗濯においてトナーと表面層との接着力が低下するため、トナーの脱落が起こりやすい。また、前記範囲を超えると熱転写時にポリエステルが軟化しにくくなるため、トナーとの接着力向上効果が得られにくい。その結果、洗濯時にトナーの脱落が起こりやすくなる。

【0019】前記熱可塑性樹脂のうちポリエステル以外の成分としては、特に限定されることはないが、熱可塑性ポリウレタン、ポリアミド、ポリオレフィン、硝酸セルロース、硝酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどのスチレン樹脂またはスチレン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチルなどのアクリル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体などのビニル重合体、テルペン樹脂とその誘導体、ロジン、ロジン変性マレイン酸樹脂などのロジンエステル樹脂、ポリイソブレンゴム、スチレンブタジエンゴムなどの天然、または、合成ゴム類、および、各種アイオノマーなどの他、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等であれば好ましい。このうち強靱で、かつ伸縮性もあるポリウレタン樹脂を用いることは、布に転写したときの風合いが良くなることからより好ましい。

【0020】表面層における熱可塑性樹脂の中に含まれるポリエステル樹脂の含有比率は5～70重量%が好ましく、10～50重量%であればさらに好ましい。前記範囲以下ではポリエステル樹脂を加えた効果があまり発現せず、前記範囲以上では膜の伸縮性が低下し、風合いを損ねるため好ましくない。さらに前記ポリエステル樹脂の数平均分子量は1500以上4500以下であること*

〔接着層用塗料(A)〕

タイフォース AG-946HV
(DIC製ポリウレタン)

100部

【0025】上記で得られた接着層の上に、下記組成よりなる表面層用塗料(A)をワイヤーバーで塗布、乾燥して表面層(乾燥塗布量20g/m²)を設けて本発明 ※

〔表面層用塗料(A)〕

バイロナルMD1100

5部

(東洋紡製ポリエステル、Tg40℃、Mn3600)

ボンディック1850NS(DIC製ポリウレタン)

90部

ニップシールNA(日本シリカ工業製シリカ)

5部

【0027】なお、ポリエステル樹脂の数平均分子量は 50 GPC測定により算出した。

*とが好ましく、2500以上4500以下であればさらに好ましい。前記範囲以下では膜にタックがでやすく、前記範囲以上では膜の伸縮性が低下する傾向にある。数平均分子量は、測定器 Waters 410(メーカー名 Waters)を用いてGPS法で測定したものである。

【0021】本発明の熱転写シートは、慣用の方法により製造することができる。例えば、所定の基材表面に、剥離剤などを塗布したり、ポリエチレンなどの界面張力の小さな樹脂を熔融押出し等することにより所定の厚みの離型層を形成し、次いで、前記離型層の上に、接着層、表面層を、所定の厚みに形成して、熱転写シートを得ることができる。接着層および表面層を形成するには、各層を形成する材料を水又は適当な溶剤中に溶解もしくは分散もしくはエマルジョン化させて調整した塗工液を、ロールコーター、ブレードコーター、ワイヤーバーコーター、エアナイフコーター、ロッドコーター、コンマコーター、ダイコーター等のコーターを適宜使用して支持体上に塗布して形成する。その他、ホットメルトコーター、ラミネートコーター等を使用して支持体上に積層して形成しても良い。

【0022】本発明の熱転写シート上に画像を形成するには、上述したような電子写真方式によるプリンターや複写機を適用する外にも、オフセット印刷、凸版印刷、凹版印刷、孔版印刷等の各種の印刷方法、さらに静電記録、インクジェット記録、感熱転写記録、熱昇華性染料を用いた感熱転写記録、ドットインパクト記録、手書き等の記録方法を適宜選択して適用することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。なお実施例中の部数は塗料の固形分中の重量部を表すものである。

実施例1 秤量70g/m²の上質紙にシリコン処理を施された基材上に、接着層用塗料(A)をコンマコーターで塗布、乾燥して接着層(乾燥塗布量40g/m²)を設けた。

【0024】

※の熱転写シート(a)を得た。

【0026】

【0028】上記で得られた熱転写シート(a)をカラーレーザープリンター(EPSONLP8000C)を使用し、表面層にフルカラー画像を形成した。次にフルカラー画像を形成された転写膜を基材から剥離し、綿の白布に転写膜の引き剥がされた面をあて、さらに転写膜の上にシリコン離型紙を重ねた後、オートプレス機(太陽精機製、TP-600A)にて140℃、15秒間加熱プレスを行なった。室温まで冷却した後、シリコン離型紙を剥離したところ、画像形成された転写膜が完全に布に転写し、高画質で鮮明な転写画像が綿白布上に得られた。

【0029】次に上記で得られた転写画像付の綿布をJIS L0844のC-1S号に準拠した洗濯テストを行なった。JISの方法と異なる点は、下記の条件である。

綿布のサイズ: 6cm×5cm

1回の洗濯枚数: 20枚

攪拌容器: 直径20cmの攪拌釜

洗濯液量: 2000cc

鉄球又はビーズ: なし

〔表面層用塗料(B)〕

バイロナルMD1500

(東洋紡製ポリエステル、Tg77℃、Mn3500)

ボンディック1850NS(DIC製ポリウレタン)

ニップシールNA(日本シリカ工業製シリカ)

【0032】実施例3 秤量70g/m²の上質紙にシリコン処理を施された基材上に、接着層用塗料(A)をコンマコーターで塗布、乾燥して接着層(乾燥塗布量70g/m²)を設けた。上記で得られた接着層の上に、※

〔表面層用塗料(C)〕

バイロナルMD1245

(東洋紡製ポリエステル、Tg61℃、Mn2500)

ボンディック1850NS(DIC製ポリウレタン)

R820(堺化学製酸化チタン)

【0034】上記で得られた熱転写シート(c)をカラーレーザープリンター(EPSONLP8000C)を使用し、表面層にフルカラー画像を形成した。次にフルカラー画像を形成された転写膜を基材から剥離し、綿の黒布に転写膜の引き剥がされた面をあて、転写膜の上にシリコン離型紙を重ねた後、オートプレス機(太陽精機製、TP-600A)にて140℃、15秒間加熱プレスを行なった。室温まで冷却後、離型紙を剥離したところ、画像形成された転写膜が完全に布に転写し、高画質★

〔表面層用塗料(D)〕

ベスレジンA124G

(高松油脂製ポリエステル、Tg55℃、Mn4300)

ボンディック1850NS(DIC製ポリウレタン)

R820(堺化学製酸化チタン)

【0037】実施例5 実施例3において、表面層用塗

※ 攪拌方法: プロペラシャフトを使用。攪拌羽の外径40mm。攪拌羽の形状は、40mmの円盤の外周部に交互上下に12枚の小羽が出たもの。

攪拌回転速度: 700RPM

〔評価方法〕

①膜の風合い

洗濯テスト後の膜の風合いを手感にて評価する。

○: 柔らかくて伸縮性に富む。

△: 柔らかさ、伸縮性がやや欠ける。

10 ×: ゴツキがあり、伸縮性に欠ける。

②洗濯テスト後の色落ち

○: 色落ちがない。

△: 多少の色落ちが認められる。

×: 色落ちが認められ、画像の損傷が大きい。

評価結果は、表1の通りであった。

【0030】実施例2 実施例1において、表面層用塗料(A)を表面層用塗料(B)に替えて(乾燥塗布量20g/m²)熱転写シート(b)を得た以外はすべて同様にして実施した。

*20 【0031】

5部

90部

5部

※ 下記組成よりなる表面層用塗料(C)をワイヤーバーで塗布、乾燥して表面層(乾燥塗布量50g/m²)を設けて本発明の熱転写シート(c)を得た。

【0033】

35部

35部

30部

★で鮮明な転写画像が綿黒布上に得られた。次に上記で得られた転写画像付の綿布を実施例1と同じ洗濯テストを行なった。

【0035】実施例4 実施例3において、表面層用塗料(C)を表面層用塗料(D)に替えて(乾燥塗布量50g/m²)熱転写シート(d)を得た以外はすべて同様にして実施した。

【0036】

35部

35部

30部

料(C)を表面層用塗料(E)に替えて(乾燥塗布量50g/m²)熱転写シート(e)を得た以外はすべて同様に

50

して実施した。

* * 【0038】

〔表面層用塗料（E）〕

バイロナルMD1200

35部

（東洋紡製ポリエステル、Tg67℃、Mn5000）

ボンディック1850NS（DIC製ポリウレタン）

35部

R820（堺化学製酸化チタン）

30部

※0g/m²熱転写シート（f）を得た以外はすべて同様に

【0039】実施例6 実施例3において、表面層用塗料（C）を表面層用塗料（F）に替えて（乾燥塗布量5※

して実施した。

【0040】

〔表面層用塗料（F）〕

バイロナルMD1245

50部

（東洋紡製ポリエステル、Tg61℃、Mn2500）

ボンディック1850NS（DIC製ポリウレタン）

20部

R820（堺化学製酸化チタン）

30部

★0g/m²熱転写シート（g）を得た以外はすべて同様に

【0041】比較例1 実施例1において、表面層用塗料（A）を表面層用塗料（G）に替えて（乾燥塗布量2★

して実施した。

【0042】

〔表面層用塗料（G）〕

ボンディック1850NS（DIC製ポリウレタン）

95部

ニップシールNA（日本シリカ工業製シリカ）

5部

☆0g/m²熱転写シート（h）を得た以外はすべて同様

【0043】比較例2 実施例3において、表面層用塗料（C）を表面層用塗料（H）に替えて（乾燥塗布量5☆

にして実施した。

【0044】

〔表面層用塗料（H）〕

バイロナルMD1480

35部

（東洋紡製ポリエステル、Tg20℃、Mn2800）

ボンディック1850NS（DIC製ポリウレタン）

35部

R820（堺化学製酸化チタン）

30部

【0046】

【0045】

【表1】〔評価結果〕

サンプル	表面層の熱可塑性樹脂中のポリエステル樹脂の			膜の風合い	洗濯テスト後の色落ち
	Tg	含有比率 (%)	数平均分子重		
熱転写シート (a)	40	5.3	3600	○	○
熱転写シート (b)	77	5.3	3500	○	○
熱転写シート (c)	81	50	2500	○	○
熱転写シート (d)	55	50	4300	○	○
熱転写シート (e)	87	50	5000	△	○
熱転写シート (f)	81	71.4	2500	△	○
熱転写シート (g)	—	0	—	○	△
熱転写シート (h)	20	50	2800	○	×

30 【発明の効果】以上説明したように、本発明の熱転写シートを使って、布に画像を形成した物は、温水を使った洗濯であっても色落ちがなく、転写後の膜の伸縮性や風合いも良いという効果が得られる。